Kritische Studien

über den

Nachweis und die Bestimmung

der

Borsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

von

Heinrich Gatermann

aus Duisburg a. Rh.

Münster.

Buchdruckerei von Johannes Bredt.

1892.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie unter Leitung des Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung, welche er mir bei der Arbeit zu Teil werden liess.

Eine zuverlässige und brauchbare Methode zum Nachweis, mehr noch zur Bestimmung der Borsäure ausfindig zu machen, ist das Bestreben vieler Chemiker gewesen. Die Litteratur der analytischen Chemie bezeugt dies zur Genüge, indem sie an Beiträgen zu dieser Frage in der That nicht arm zu nennen ist.

Das eigenartige Verhalten der Borsäure, welche einerseits im freien Zustande schon mit den Dämpfen ihres Lösungsmittels flüchtig ist, andererseits als schwache Säure in ihren Salzen sich höchst unbeständig zeigt, hat diesen Bemühungen aussergewöhnliche Schwierigkeiten in den Weg gelegt.

Die älteren Methoden der Borsäurebestimmung sind fast ausschliesslich indirekte, indem die Borsäure nicht zur Wägung gebracht, sondern nur berechnet wird.

Rose lässt eine Borsäurelösung, falls ihr Gehalt annähernd bekannt ist, mit der gleichen bis doppelten Menge wasserfreier Soda eindampfen. Der Rückstand wird geschmolzen und gewogen, hierauf die nicht verdrängte Kohlensäure bestimmt und durch Subtraktion der letzteren von der bekannten Menge Natron die Borsäure berechnet. Bei unbekannter Menge von Borsäure wird zur Vermeidung der Kohlensäurebestimmung mit soviel einfach borsaurem Natron zusammengeschmolzen, dass letzteres nicht völlig in zweifach borsaures Salz übergeführt wird. Die Berechnung der Borsäure geschieht auch hier durch Subtraktion.

Schaffgotsch[1]) modificirte das erstere Verfahren in

[1]) Pogg. Ann. 107, 427.

der Art, dass er die Borsäure mit 1 bis 2 Aequiv. Soda aufnahm und die eingetrocknete Masse langsam in einen rotglühenden Tiegel eintrug.

Nach Marignac[1]) wird die Boratlösung, in der neben Alkalien nur noch Magnesia sein darf, falls sie alkalisch ist mit Salzsäure neutralisirt, dann soviel Chlormagnesium-Chlorammonium zugefügt, dass auf einen Teil Borsäure wenigstens zwei Teile Magnesia kommen. Die in einer Platinschale unter wiederholtem Zusatz von Ammoniak resp. Salmiak eingedampfte, zur Rotglut erhitzte Masse wird auf dem Filter mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat durch Silberlösung kein Niederschlag mehr erfolgt. Im Rückstand wird die Magnesia bestimmt und darnach die Borsäure berechnet.

In Boraten der Alkalien verdrängt Schweizer[2]) die Borsäure durch wiederholtes Eindampfen der gewogenen Substanz mit Salzsäure und berechnet sie nach der Analyse des eingetrockneten Chlorides.

Die erste direkte Bestimmungsmethode brachte Strohmeyer in Vorschlag[3]): Die gelöste Substanz, welche von Basen nur die der Alkalien enthalten soll, wird mit soviel Aetzkali versetzt, dass auf ein Aeq. vermuteter Borsäure mindestens ein Aeq. Kali kommt und dann mit überschüssiger Flusssäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die trockne Salzmasse wird bei gewöhnlicher Temperatur mit einer wässrigen, zwanzigprozentigen Lösung von Kaliumacetat behandelt unter öfterem Umrühren und nach mehrstündigem Stehen auf dem Filter noch so lange mit Kaliumacetatlösung ausgewaschen, bis das Filtrat durch Chlorcalcium nicht mehr getrübt wird.

Hierdurch wird Fluorwasserstoff-Fluorkalium entfernt,

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. I, 405.
[2]) Lehrbuch der anal. Chem. v. Fresenius.
[3]) Ann. der Chem. u. Pharm. 100, 82.

während Borfluor-Fluorkalium auf dem zuvor gewogenen Filter zurückbleibt. Man befreit diesen Rückstand vom Kaliumacetat durch Auswaschen mit Weingeist, trocknet dann bei 100° und wägt. Auf etwaige Verunreinigung des Borfluorkaliums wird mit blauem Lakmuspapier sowie mit kalter konzentrierter Schwefelsäure geprüft. Ersteres rötet sich im gegebenen Falle und mit letzterer braust das Salz evt. auf. In diesem Falle ist das Salz von der noch beigemengten Kieselsäure zu befreien, indem man es in siedendem Wasser löst und mindestens sechsmal nach Zusatz von Ammoniak eindampft. Es wird hierauf die abgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt und die Lösung nochmals wie oben mit Kaliumacetat bezw. Weingeist behandelt.

Bodewig[1]) hält die Abscheidung des verunreinigenden Kieselfluorkaliums nach vorstehender Methode nicht für zweckmässig und will dies besser durch Fällen mit Zinkoxydammoniak nach Berzelius-Rose zu Wege bringen.

Den ersten Versuch einer alkalimetrischen Bestimmung der Borsäure machte Lunge.[2]) Er löste einen Boronatrocalcit in Normalsalpetersäure und titrierte den Ueberschuss der letzteren mit Normalnatronlauge und Lackmus als Indikator zurück.

War es von vorstehend wiedergegebenen älteren Methoden der Borsäurebestimmung nicht unbekannt, dass selbst die besten, wie die Marignac'sche und Strohmeyer'sche Methode, nicht dem Grade von Genauigkeit entsprechen, den man bei der analytischen Arbeit verlangt, so fehlte andererseits über den Wert der zahlreichen neueren Verfahren bisher die wünschenswerte Klarheit.

Durch meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger, angeregt, habe ich nach dieser Richtung hin Experimentalstudien angestellt, deren Resultat hier wiedergegeben werden soll.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1884, 149.

[2]) Ann. der Chem. u. Pharm. 158, 53.

Vor dem Eingehen auf die einzelnen Methoden wurde eine Reihe von Orientirungsversuchen durchgeführt und zwar

1) über den qualitativen Nachweis der Borsäure,
2) über den Grad der Flüchtigkeit der freien wie der gebundenen Borsäure mit den Dämpfen verschiedener Lösungsmittel,
3) betreffs der Einwirkung von Borsäure- und Boraxlösung auf eine Reihe von Metallsalzlösungen.

1. Ueber den qualitativen Nachweis der Borsäure.

Durch zwei charakteristische Reaktionen ist die freie Borsäure verhältnismässig leicht nachzuweisen, nämlich einerseits durch die kirschrote Färbung, welche sie mit dem Farbstoff der Curcumawurzel eingeht, andererseits durch die grüne Färbung einer nicht leuchtenden Flamme.

Gleichwohl ist in beiden Fällen ein Irrtum, hervorgerufen durch ähnliche Färbung mittelst anderer Substanzen, nicht ausgeschlossen.

Was zunächst die Reaktion auf Curcumalösung oder das damit getränkte Papier betrifft, so ist die durch freie Borsäure hervorgerufene Färbung, wie bekannt, zunächst braun, ähnlich der durch Alkalien; erst nach langsamem Eintrocknen tritt die charakteristische kirschrote Farbe hervor, welche noch minimale Spuren der freien Säure verrät. Liegt letztere gebunden vor, so wird sie am besten durch stark verdünnte Salzsäure frei gemacht. Concentrirte Salzsäure bewirkt schon an sich nämlich eine rote Färbung des Curcumagelbs, ähnlich der der Borsäure.

Auch der intensiv grüne Saum, welchen die freie Säure und ihre flüchtigen Verbindungen der nicht leuchtenden Flamme verleihen, entsteht in ähnlicher Weise, abgesehen von Baryum- und Kupferverbindungen, häufig durch organische Chloride und Phosphate.

Grosse Bedeutung erhält diese Frage gelegentlich der Untersuchung von Wein-, Milch- und Pflanzenasche auf einen Gehalt an Borsäure.

In der Weinasche ist von verschiedenen Seiten Borsäure konstatirt worden.

Vergl. Soltsien[1]), desgleichen Ripper[2]) und Baumert[3]), sowie Crampton[4]). Erstere fanden in jeder Art von Wein Borsäure und halten deshalb diese für eine stete Begleiterin desselben. Ripper gelang es sogar, die Säure quantitativ nach Strohmeyer aus mehreren Litern Rieslings zu erhalten.

Crampton fand nur in der Asche einiger Weine Borsäure, in andern aber nicht. Derselbe will jedoch auch in andern Pflanzen Bor nachgewiesen haben, z. B. in Bestandteilen des Pfirsichbaumes und der Wassermelone. Ebenso hat Becchi[5]) in der Asche eines auf borhaltigem Boden wachsenden Epheus Bor nachgewiesen.

Crampton bediente sich zum Nachweis der Flammenreaktion, indem er 50—100 ccm Wein in einer Platinschale verdampfte und zu Asche verbrannte. Letztere wurde in einem Platinlöffel mit etlichen Tropfen koncentrirter Schwefelsäure, dann mit Alkohol versetzt und angezündet, worauf die Flammenfärbung deutlich aufgetreten sein soll.

Ein besseres Verfahren zur Flammenreaktion wendet Kretschmar[6]) an, welcher Borsäure in der Milch und ähnlichen Flüssigkeiten in folgender Art nachzuweisen sucht. Eine Probe von 5—6 cc wird nach starkem Umschütteln in einem Platintiegel über kleiner Flamme auf $^1/_3$ des Volumens eingedampft, dann mit 5—6 Tropfen rauchender Salzsäure versetzt und weiter eingedampft. Zugleich wird über dem Tiegel eine

[1]) Pharm. Ztg. 33, 312.
[2]) Weinbau u. Weinhandel 1888, 331.
[3]) Ber. d. chem. Ges. XXI, 3290.
[4]) Ebendaselbst XXII, 1072.
[5]) Ber. d. chem. Ges. XXIII, 255.
[6]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1888, 97.

Bunsenflamme quer angebracht, welche die grüne Farbe annimmt, falls Borsäure vorhanden ist.

Im Gegensatz hierzu hält Meissl[1]) den Nachweis von Borsäure in der Milch mittelst der Flammenreaktion wegen der störenden Einwirkung von Chloriden und Phosphaten nicht für durchführbar. Er zieht aus dem Grunde die Curcumareaktion vor. Zu dem Zweck wird die mit Kalkmilch alkalisch gemachte Milch verascht, die Asche in möglichst wenig koncentrirter Salzsäure gelöst und hierauf das Filtrat von der Kohle zur Trockne verdampft, bis die überschüssige Säure verjagt ist. Die trockne Masse wird mit wenig stark verdünnter Salzsäure befeuchtet, dann mit Curcumatinktur versetzt und abermals eingetrocknet auf dem Wasserbad.

Eine grössere Reihe von Versuchen bestätigte den störenden Einfluss von Chloriden und Phosphaten auf die Borsäureflamme, zumal wenn die Substanz einfach mit Alkohol aufgenommen und angezündet wurde. Anspruch auf Zuverlässigkeit gewinnt diese Reaktion erst dann, wenn man die Substanz, gemischt mit etwas Flussspath und gepulvertem Quarz, in einem Reagensröhrchen mit koncentrirter Schwefelsäure erhitzt und die entstehenden Dämpfe durch ein aufgesetztes, rechtwinklig gebogenes Röhrchen in eine nicht leuchtende Flamme leitet. Man erhält dann auch bei Spuren von Borsäure eine so intensive Flammenfärbung, wie sie durch andere Substanzen nicht hervorgerufen wird.

2. Ueber die Flüchtigkeit der Borsäure mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Zu diesem Zweck wurden einprozentige Lösungen freier Borsäure sowohl wie von wasserfreiem Borax bei 100° im Trockenschrank verdampft. Die Lösungsmittel waren neben Wasser absoluter Aethyl- und Methylalkohol.

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1882, 532.

I. Freie Borsäure.

Je zwei Versuche mit 30 ccm Lösung ergaben nach dem Eintrocknen:

a) in wässriger Lösung 96,71—99,51 %,
b) in Methylalkohol gelöst, 99,34—99,51 % Verlust,
c) in Aethylalkohol gelöst, totale Verflüchtigung.

II. Wasserfreier Borax.

Analoge Versuche mit gleichen Mengen wie vorher ergaben:

a) aus wässriger Lösung eine Gewichtszunahme von 2,45 bis 2,52 %, was auf eine Aufnahme von Wassergehalt zurückzuführen ist,
b) in Methylalkohol gelöst, einen Verlust von 4,58 bis 5,62 %,
c) in Aethylalkohol gelöst, einen Verlust von 4,41 bis 5,4 %.

3. Ueber die Einwirkung von Borsäure und Borax auf Metallsalzlösungen.

Die hierzu verwendeten Lösungen von Borsäure und Borax waren sowohl gesättigte als auch einprozentige, während die Metallsalze im Allgemeinen 1 : 20 gelöst waren.

Die Versuche wurden in der Kälte und auch in der Siedetemperatur ausgeführt.

Verlauf der Reaktionen:

Die Salze und Hydroxyde der alkalischen Erden werden durch Borax fast vollständig gefällt; durch Borsäure erst auf Zusatz von Ammoniak.

Zinkchlorür, Manganosulfat und Eisenchlorür verhalten sich analog den vorigen Salzen.

Magnesiumsulfat zeigt gegen Borsäure dasselbe Verhalten. Durch Borax wird es erst in der Hitze gefällt, um sich beim Erkalten wieder aufzulösen.

Quecksilberchlorid wird durch die freie Säure beinahe vollständig gefällt, weniger durch das Borat.

Kupfersulfat wird umgekehrt von Borax fast gänzlich, gar nicht durch Borsäure gefällt.

Cobaltnitrat fällt gleichfalls stark durch Borax, in geringem Maasse durch Borsäure.

Silbernitrat reagirt nicht auf Borsäure, auf Borax nur in koncentrirter Lösung, zumal beim Erwärmen, unter Bildung eines unbeständigen Borates.

Nickelsulfat ist indifferent gegen Borsäure, Borax fällt es nur teilweise.

Ferner wird Borsäure sowohl frei wie gebunden, unvollständig gefällt durch Quecksilbernitrat, Blei- und Uranacetat, Cadmium- und Berylliumsulfat, sowie Antimonsalz.

Eisenchlorid und Aluminiumsulfat fällen Borax vorübergehend. Auf Borsäure reagirt ersteres nur auf Zusatz von Ammoniak, letzteres gar nicht.

Kalium-Chromat und Manganat, desgleichen Platin- uud Palladiumchlorid bleiben unverändert sowohl gegen die freie wie gegen die gebundene Borsäure.

Ueber die maassanalytische Bestimmung der Borsäure.

Die nach dieser Richtung hin aufgestellten Methoden sind teils Fällungs-, teils Sättigungsanalysen. E. F. Smith[1]) fällt eine Boraxlösung mit überschüssiger Manganosulfatlösung von bekanntem Gehalt unter Zusatz eines der Flüssigkeit

[1]) Americ. Journ. 4, 279.

gleichen Volumens Alkohol, wodurch das entstandene Manganborat unlöslich abgeschieden wird. Das überschüssige Manganosulfat wird in dem alkoholischen Filtrat eingetrocknet, mit Wasser aufgenommen und nach Zusatz von Zinkvitriol nach Volhard titrirt mit Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rötung. Aus der gefundenen Menge Manganoxydul wird dann die Borsäure berechnet.

Bodewig[1]) hat nach dieser Methode keine brauchbaren Resultate erhalten.

Eine Borsäurebestimmung von Will[2]) gründet sich auf die intensive Trübung und darauf folgende schnelle Klärung einer Barytlösung auf Zusatz einer Borsäurelösung bis zur Sättigung.

Da die Indikatoren Tropäolin, Helianthin und Orange III nicht von freier Borsäure beeinflusst werden, sondern nur von freien Mineralsäuren, so schlägt Joly[3]) auf Grund dieser Wahrnehmung ein Verfahren vor zur Titration sowohl von Borax als auch von starken Säuren.

Gujard[4]) hat wasserfreie Borsäure alkalimetrisch bestimmt und mit Hinzuziehung des Indikators Hämatoxylin günstige Resultate erhalten, während Levin[5]) dieses Verfahren für unbrauchbar hält.

J. M. Glashan[6]) titrirt Borsäure mit Normal-Sodalösung und benutzt als Indikator Poirriers Orange II und III. Boraxlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis durch Methylorange völlige Bindung angezeigt wird. Nach Zusatz einiger Tropfen Orange wird nun titrirt mit Normalsoda, bis die gelbe Farbe in rot umschlägt. Borocalcit wird zunächst mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Lösung mit Natron-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1884, 149.
[2]) Arch. d. Pharm. 225, 1101.
[3]) Ber. d. chem. Ges. XVIII, 84.
[4]) Bull. de la soc. chim. 40, 422.
[5]) Rep. d. annal. Chem.
[6]) Chem. News 58, 175.

lauge neutralisirt und nach Abfiltriren vom Gyps in obiger Weise behandelt.

Die Gegenwart von Kohlensäure ist für die Reaktion störend, da sie sich wie die Borsäure verhält. Deshalb ist dieselbe gegebenen Falls durch Kochen zu entfernen.

Morse und Burton[1]) machten die Beobachtung, dass Tropäolin 00 nicht nur gegen Borsäure, sondern auch gegen Kiesel- und Kohlensäure, sowie deren Salze indifferent ist. Ihre dementsprechend aufgestellte Methode lässt unlösliche Substanzen mit Aetzkali im Nickeltiegel durch mehrstündiges gelindes Schmelzen aufschliessen. Die auf ein geringes Volumen eingedampfte Lösung wird nach Zusatz einiger Tropfen Tropäolin mit verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt bis zur sauren Reaktion versetzt. Nachdem die überschüssige Säure mit Aetzkali genau abgestumpft ist, wird die Flüssigkeit möglichst eingeengt und dann mit soviel entwässertem Kupfersulfat versetzt, dass eine völlig trockene Masse entsteht, dass also auch etwa anwesender Kieselsäure ihr Hydrat gänzlich entzogen wird.

Mit dem gepulverten Gemenge wird eine gerade Chlorcalciumröhre beschickt, die durch Gummischlauch mit einer bis auf den Boden eines Erlenmeyerschen Kolbens reichenden Glasröhre verbunden ist. Der Kolben enthält 25 cc einer der verwendeten Schwefelsäure äquivalenten Barytlösung und ist an eine Saugpumpe angeschlossen. Die Masse wird nunmehr fünfmal nacheinander mit je 15 cc wasserfreiem Alkohol ausgezogen, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt und die Lösung nach dem Eindampfen in einer Platinschale stark geglüht. Die Borsäure wird so als metaborsaurer Baryt gewogen und berechnet.

Eine grössere Reihe von Versuchen wurde namentlich bezüglich der Sättigungsanalysen angestellt.

Eine einprozentige Lösung wasserfreier Borsäure wurde

[1]) Americ. chem. Journ. 10.

mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge und mit $^1/_{10}$ Normalbarytlösung titrirt. Es wurde sowohl mit kalter wie auch mit siedender Borsäurelösung gearbeitet. Ausser den in vorstehenden Methoden empfohlenen Indikatoren wurden auch die meisten der in der Alkalimetrie Anwendung findenden hinzugezogen.

Es zeigte sich indessen, dass von Indikatoren wie Lackmus, Phenolphtaleïn und Rosolsäure gänzlich Abstand genommen werden musste. Aber auch mit den verschiedenen Tropäolinen, ferner mit Lackmoid und Hämatoxylin war nicht ein annähernd brauchbares Resultat zu erzielen, da jeder Farbenübergang viel zu undeutlich verlief.

Mehr Erfolg hatte die Titration von Boraxlösungen. Auch hier wurde eine einprozentige Lösung von wasserfreiem Borax gebraucht. Titrirt wurde mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure, und hier bewährten sich die Indikatoren Tropäolin 000 und Hämatoxylin am meisten. Letzteres speziell gab allein einigermassen brauchbare Resultate, wie aus den folgenden Tabellen ersichtlich.

I. Indikator Tropäolin 000.

Berechnetes B_2O_3 gr	Gefundenes B_2O_3 gr	Gefunden in Proz.
0,0485	0,0833	171,75
„	0,0735	151,54
„	0,0637	131,34
„	0,06617	136,39

II. Indikator Hämatoxylin.

B_2O_3 berechnet gr	B_2O_3 gefunden gr	Gefunden in Proz.
0,0485	0,04753	98,—
„	0,04655	95,97
„	0,04606	94,69
„	0,04459	91,93

Die wässrige Hämatoxylinlösung ist nur im frischen Zustande zu gebrauchen; andernfalls ist der Farbenumschlag von purpurrot in hellgrau durch geringen Ueberschuss von Mineralsäuren kein plötzlicher.

Es wurden ferner noch Versuche angestellt mit einem durch Schmelzen äquivalenter Mengen Borsäure und Natriumkarbonat hergestellten Borax. Derselbe wurde mit Normalsalzsäure titrirt, lieferte indessen kein günstiges Resultat.

Ueber Methoden, welche auf der Bildung von Borsäure-Estern beruhen.

Im ausführlichen Lehrbuch der anorganischen Chemie von Graham-Otto (5. Auflage 1884 S. 664) findet sich im Anschluss an die analytische Behandlung der Borsäure die Bemerkung, dass sich dieselbe auf indirektem Wege quantitativ nachweisen lasse, indem man sie mit Schwefelsäure und Alkohol als Ester verflüchtige und sie aus dem Verlust berechne.

Diese Idee ist seither von mehreren Seiten zu einer Methode der Borsäurebestimmung verwertet worden. Indessen haben dieselben ausnahmslos nicht den indirekten Weg eingeschlagen, sondern den direkten; sie verjagen den Ester nicht, sondern sammeln ihn durch Destillation, verseifen ihn, binden die Säure an eine Base und bringen das entstandene Salz zur Wägung.

Th. Rosenbladt[1]) bringt das nötigenfalls mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossene, fein pulverisirte Borat in einen Erlenmeyerkolben von 100 cc, welcher durch doppelt durchbohrten Kork einerseits mit einer Trichterröhre versehen ist, andererseits mittelst einer Kühlröhre mit einem gleich

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1887, 18.

grossen Kolben verbunden ist. Letzterer ist an ein als Vorlage dienendes kleines Kölbchen angeschlossen durch eine doppelt rechtwinklig gebogene Röhre, die sich innerhalb der Vorlage kugelförmig erweitert. Letztere enthält etwas kohlensaures Ammon, in wenig Wasser gelöst.

Zu der mit etwas Methylalkohol befeuchteten Substanz wird zunächst die doppelte Menge Schwefelsäure (1,84 spec. Gew.), hierauf 10 cc Methylalkohol zugesetzt. Letzterer wird aus dem Wasserbade abdestilliert und durch je 5 cc so oft ersetzt, als der angewandten Substanz entspricht.

Das gesammte Destillat wird mit 10 cc einer zehnprozentigen Lösung von kohlensaurem Ammon versetzt und in eine Platinschale zu einer bis zur Konstanz geglühten Menge Magnesia gebracht, die ungefähr das Dreifache der zu bestimmenden Borsäure betragen soll. Nach vorsichtigem Eindampfen auf Asbest wird wieder bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Aus der Gewichtszunahme der Magnesia ergibt sich die gesuchte Menge Borsäure.

Enthält die zu analysierende Substanz Chlorverbindungen, so ist zur Vermeidung von Salzsäure-Entwickelung etwas Silbersulfat ins Destillierkölbchen zu bringen. Ausserdem soll der zu verwendende Methylalkohol absolut rein sein.

Gooch[1]) verwendet zu seinem Verfahren Salpeter- oder Essigsäure. Den Destillierkolben vertritt eine Retorte in Form einer liegenden Pipette von 200 cc Inhalt. Das eine, rechtwinklig aufwärts gebogene Ende ist mit Trichter und Glashahn versehen. Das andere Ende ist gleichfalls zunächst aufwärts, dann aber schwanenhalsähnlich nach unten gebogen und luftdicht mit einem senkrecht stehenden Kühler verbunden, der andererseits mit einem als Vorlage dienenden Erlenmeyerkölbchen fast luftdicht zusammenhängt.

Die gelöste Substanz wird mit einem geringen Ueberschuss an Säure in die Retorte gebracht und hierauf letztere in ein

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1887, 364.

auf 130– 140° bereits erhitztes Paraffinbad eingetaucht. Nach Abdestillieren der Flüssigkeit werden nacheinander sechsmal je 10 cc Methylalkohol zugesetzt und wieder abdestilliert.

Bei Anwendung von Salpetersäure ist wegen der Bildung schwer löslicher Nitrate zwischen der zweiten und dritten, sowie zwischen der vierten und fünften Destillation der Zusatz von je 2 cc Wasser nötig. Wird mit Essigsäure gearbeitet, so ist nach der vierten Destillation von dieser Säure etwas zuzuträufeln, da sonst die Acetate beim Eindampfen alkalisch werden.

Das Ende der Destillation ist durch Prüfung mit Curcumapapier festzustellen. Indessen ist bei Anwendung von Salpetersäure wegen etwa entstandener Nitrite zuvor mit Brom zu oxydieren und letzteres zu entfernen; bei Anwendung von Essigsäure ist Zusatz von Salzsäure nötig, um die Einwirkung der Acetate auf Curcuma zu heben.

Zur Bindung der Borsäure dient zur Gewichtskonstanz geglühter Kalk, der mit wenig Wasser in die Vorlage gebracht wird, um nach der Destillation mit dem Inhalt der Vorlage wieder eingetrocknet und zur Konstanz geglüht zu werden. Die Gewichtszunahme entspricht der zu bestimmenden Borsäure.

Vorstehende Methode wurde von Penfield und Sperry[1]) geprüft und für gut befunden. Dieselben brachten indessen statt des Aetzkalks starken Ammoniak in die Vorlage. Der Kalk wurde nach konstanter Wägung in einer Platinschale mit wenig Wasser erwärmt bis zur milchigen Beschaffenheit und hierzu das Destillat zugesetzt. Das Ganze wurde nach dem Eintrocknen auf dem Wasserbade in einen Platintiegel gebracht unter Zuhilfenahme von etwas Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure, hierauf abermals vorsichtig eingetrocknet und bis zur Konstanz geglüht.

Bei den zur Prüfung vorstehender Methoden zahlreich angestellten Versuchen wurde von den vorgeschlagenen Destil-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1889, 243.

lationsapparaten abgeschen, nachdem sich der einfache Apparat, bestehend aus einer tubulirten Retorte von 100 cc Inhalt mit Trichterröhre und Glashahn, Kühler und Erlenmeyerkölbchen als Vorlage, bei luftdichten Verschlüssen als völlig zweckentsprechend bewährt hatte.

Die Destillation im Wasserbade vorzunehmen, wie Rosenbladt vorschreibt, erwies sich als unzweckmässig, da auf diesem Wege trotz des niedrigen Siedepunktes des Methylalkohols und seines Borsäureesters die Operation allzu langsam verlief. Zur Erzeugung höherer Temperaturen bewährte sich das von Gooch vorgeschlagene Paraffinbad am meisten, da hiermit das Stossen und Spritzen der Lösung gegen Ende der Destillation fast ganz vermieden werden kann. Auch die von Gooch angegebene Temperatur von 130—140° zeigte sich als die günstigste für den Verlauf der Destillation.

Es wurde zunächst eine Reihe von Versuchen vorgenommen, um die Frage zu erledigen, in welcher Weise die Borsäure in diesem Fall am geeignetsten sowohl aus ihren Verbindungen frei zu machen als auch gebunden als Ester zu verflüchtigen sei.

Zu diesem Zweck wurde ausser der vorgeschriebenen Salpetersäure beziehungsweise Schwefelsäure auch Phosphorsäure in Betracht gezogen. Auch wurde neben reinem Methylalkohol noch mit wasserfreiem Aethylalkohol gearbeitet.

In allen Fällen wurde so verfahren, dass stets nach Destillation der Lösung so lange je 5 oder 10 cc Alkohol zugesetzt wurden, bis im Destillat keine Curcumareaktion mehr nachweisbar war.

Die Destillationsversuche ergaben:

1. für Schwefelsäure bei Gegenwart von Aethylalkohol ungünstiges Resultat durch störende Zersetzung des Retorteninhalts. Mit Methylalkohol zeigte sich ein Erfolg nur bei Anwendung von geschmolzener Borsäure und wasserfreiem Borax. Hingegen trat bei anderen Boraten, wie Borocalcit, zumal nach wieder-

holtem Abdestillieren starkes Stossen und Uebers pritzen des Retorteninhalts auf, wodurch die Destillation unmöglich gemacht wurde.

2. Derselbe Uebelstand trat auch bei der Anwendung der Phosphorsäure auf, sobald es sich um Borate der Erdalkalien handelte. Besser verliefen die Versuche mit geschmolzenem Borax, günstig die mit wasserfreier Borsäure. Auffallend war hierbei die Beobachtung, dass die Destillation bei Verwendung von Aethylalkohol schneller verlief als mit Methylalkohol.
3. Die günstigsten Resultate wurden mit Salpetersäure erzielt, indem die Borsäure sowohl aus ihren verschiedenen Verbindungen, als im freien Zustande vollständig als Ester überdestilliert werden konnte. Es wurden daher die nachstehenden quantitativen Bestimmungen vorwiegend mittelst Salpetersäure ausgeführt.

Die grösste Schwierigkeit bei Ausführung dieser Methoden beruht auf der Art und Weise der Bindung der freigemachten Borsäure. Da die Borsäureester äusserst unbeständig sind und schon auf Zusatz von Wasser in ihre Componenten zerfallen, so ist es eigentlich überflüssig, die Vorlage mit einem andern verseifenden Mittel zu beschicken. Jedenfalls ist es unthunlich, nach Gooch den zur Bindung der Borsäure bestimmten Aetzkalk mit etwas Wasser in die Vorlage zu bringen, da durch das nachfolgende Ausspülen die zu verdampfende Flüssigkeit unnötig vermehrt wird. Es ist hier vielmehr die Modifikation von Sperry und Penfield angebracht, wonach das mit wenig Ammoniak verseifte Destillat zum Kalk in die Abdampfschale gebracht wird.

Was die die Borsäure bindende Base betrifft, so ist die von Rosenbladt zu diesem Zweck empfohlene Magnesia unmöglich mit Erfolg zu verwenden. Dieselbe ist vielmehr so hygroskopisch, dass selbst nach wiederholtem Glühen und möglichst schnellem Wägen eine Gewichtskonstanz nicht zu erzielen ist.

Dieselbe Eigenschaft, wenn auch in geringerem Maasse, macht auch das Arbeiten mit Aetzkalk schwierig. Indessen nach verschiedenen mit anderen Basen angestellten, erfolglosen Versuchen zeigte sich der Kalk als allein brauchbar. Da er sich allerdings selbst im gut schliessenden Exsikkator auf längere Zeit nicht gewichtskonstant hält, so empfiehlt es sich, ihn in kleineren Mengen, stets frisch zu präparieren. Zu dem Zwecke wurde er am schnellsten dargestellt durch starkes Glühen geringer Mengen von reinem, kohlensauren Kalk in einer Platinschale mittelst des Hempel'schen Ofens über dreifachem Brenner.

Es wurden demnach die in Folgendem wiedergegebenen Analysen in der Weise ausgeführt, dass die in geringem Ueberschuss der Säure gelösten Borate im Paraffinbade bei 130 bis 140° der Destillation unterworfen wurden und zwar wurde nach völligem Uebergehen der Flüssigkeit so oft ein Zusatz von je 10 cc Methylalkohol gemacht, bis sich im Destillat keine Reaktion auf Curcumapapier mehr bemerkbar machte. Das als Vorlage dienende Erlenmeyerkölbchen enthielt eine geringe Menge starker Ammoniaklösung. Das Destillat wurde dann zu der etwa dreifachen Menge der zu erwartenden Borsäure Aetzkalk in eine Platinschale gespült, nachdem zuvor der Kalk mit wenig Wasser angerührt war. Das Eindampfen muss wegen leichten Spritzens sehr vorsichtig besorgt werden am besten auf dem Sandbade oder auf singendem Wasserbade.

Je zwei Bestimmungen eines Boracit mit Phosphor- und Salpetersäure hatten folgendes Ergebnis:

a. mit Phosphorsäure:

Angewandte Substanz gr	Gefundene B_2O_3 gr	Gefundene Proz.
1,147	0,3825	33,34
1,147	0,3395	30,47

b. mit Salpetersäure:

Angewandte Substanz gr	Gefundene B_2O_3 gr	Gefundene Proz.
1,1025	0,347	31,47
1,123	0,342	31,07

Zeigte schon hier die Salpetersäure günstigere Resultate, so wurde dies in noch höherem Maasse konstatiert bei der Borsäurebestimmung eines Boronatrocalcit, wo die Zersetzung mittelst Phosphor- und Schwefelsäure aus den vorher genannten Missständen sich nicht durchführen liess.

Angewandte Substanz gr	Gefundene B_2O_3 gr	Gefundene Proz.
0,558	0,209	37,45
0,558	0,208	37,27

Wenn bei dieser Arbeit schon im Allgemeinen jeglicher Ueberschuss der lösenden Säuren möglichst vermieden werden muss, so gilt dies als unerlässlich bei der Salpetersäure, da durch ihre Oxydationswirkung auf den Alkohol leicht störende Nebenprodukte auftreten. Es fällt dieser Umstand besonders bei Anwendung von Aethylalkohol auf, indem während des nachfolgenden Glühens aus entstandenem Calciumnitrat und den verkohlenden Oxydationsprodukten des Alkohols sich Verpuffungen bilden. Ferner verzögert die Verkohlung durch ihre Einwirkung auf den Aetzkalk den Verlauf des Glühens bis zur Konstanz.

Aus dem Grunde ist bei Anwendung der Salpetersäure Aethylalkohol auszuschliessen und selbst bei Anwendung von Methylalkohol möglichst jeder Ueberschuss von Säure anzustreben.

Vergleichende Versuche mit geschmolzenem Borax und einer Normalsalpetersäure bestätigten dies am besten, indem

die günstigsten Resultate dann erhalten wurden, wenn die Säure in molekularer Menge auf das Salz einwirkte.

Bezüglich der Borsäurebestimmung nach vorstehender Methode in durch Säuren nicht zerlegbaren Verbindungen wurde eine Reihe von Aufschliessungsversuchen mit einem Turmalin angestellt.

1. 0,7725 dieses Minerals wurden mit 20 cc konzentrirter Salzsäure in einer beiderseits zugeschmolzenen Kaliglasröhre in siedendem Wasser zehn Stunden lang unter wiederholtem Umschütteln digerirt. Das vom ungelösten Rückstand getrennte Filtrat wurde mit überschüssiger Soda eingetrocknet und nach angegebener Methode behandelt. Es konnten nur geringe Spuren von Borsäure nachgewiesen werden, weshalb von dieser Art der Aufschliessung abgesehen werden musste.
2. Ein anderer Versuch von Zusammenschmelzen mit der vierfachen Menge Baryumkarbonat und nachfolgender Zerlegung des erhaltenen Baryumborats durch Schwefelsäure bei der Destillation misslang sowohl wegen Uebers pritzens des Retorteninhalts als auch wegen unvollständigen Aufschlusses, wie sich bei nachheriger Behandlung mit Salpetersäure zeigte.
3. Eine vollständige Zerlegung wurde nur erreicht durch starkes Glühen am Gebläse mit der vierfachen Menge von Kalium- und Natriumkarbonat, am besten mit einem molekularen Gemenge beider.

Indessen gelang es nicht, die Schmelze trotz raschen Abkühlens dem Tiegel zu entnehmen, um sie, nach Rosenbladt, pulverisirt zu verwenden, sondern es musste jede einzelne Schmelze für sich direkt im Tiegel mit der zugehörigen Menge Säure gelöst werden, nötigenfalls unter geringer Erwärmung auf dem Sandbade.

Eine Reihe von Borsäurebestimmungen mittelst dieser Schmelze und Salpetersäure hatte folgendes Resultat:

Angewandter Turmalin gr	Gefundenes B_2O_3 gr	Gefundene Proz.
0,5705	0,056	9,46
0,505	0,0485	9,59
0,529	0,0515	9,73
0,504	0,052	10,31
0,5525	0,057	10,37
0,561	0,059	10,56

Für die Praxis bilden diese Zahlen einen brauchbaren Wert.

Werfen wir zum Schluss einen Rückblick auf das Ergebnis vorliegender Arbeit, so lässt sich auf Grund der gemachten Beobachtungen wohl sagen, dass die meisten der besprochenen Methoden zur Bestimmung der Borsäure den Ansprüchen des Analytikers nicht genügen.

Günstige Resultate wurden erzielt:

1. Bei der Titration löslicher Borate mittelst $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure unter Anwendung des Indikators Hämatoxylin. Die wässrige Lösung des letzteren ist zum Gebrauch stets frisch zu bereiten und ist dann indifferent gegen Borsäure, während andererseits die purpurrote Lösung beim geringsten Ueberschuss freier Mineralsäuren in grau umschlägt.
2. Von den auf der Bildung von Borsäureestern bezw. deren Destillation beruhenden Methoden erwies sich das von Gooch vorgeschlagene, von Sperry und Penfield modificierte Verfahren als brauchbar.

Der von Gooch konstruierte, etwas komplicierte Destillationsapparat lässt sich leicht ersetzen durch tubulierte Retorte mit Kühler und Erlenmeyerkolben als Vorlage. Die Zersetzung der nötigenfalls mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossenen Borate geschieht am besten mit verdünnter Salpetersäure, wobei ein Ueberschuss sorgfältig zu vermeiden ist. Die Destillation

verläuft am günstigsten bei Anwendung eines Paraffinbades von 130—140 °.

Von Alkoholen bewährt sich am meisten reiner Methylalkohol, welcher in Portionen von je 10 cc durch eine Trichterröhre so oft zugesetzt resp. abdestilliert wird, bis im Destillat keine Borsäure mittelst Curcumareaktion mehr wahrzunehmen ist. Nach je 20 cc Alkohol ist ein Zusatz von 2 cc Wasser zum trocknen Retorteninhalt zweckmässig. Die Vorlage wird mit wenig starkem Ammoniak beschickt und nach beendigter Destillation entleert in eine Platinschale, welche zur Bindung der Borsäure bis zur Gewichtskonstanz geglühten Aetzkalk enthält. Die Gewichtszunahme des letzteren nach abermaligem Glühen bis zur Konstanz ergibt direkt das gefundene Bortrioxyd.